

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-128337

(43)Date of publication of application : 19.05.1998

(51)Int.Cl.

C02F 1/46
F16L 58/02

(21)Application number : 08-337752

(71)Applicant : PENTEL KK

(22)Date of filing : 31.10.1996

(72)Inventor : NAKAYAMA TSURUO
OZAWA KINICHI
WAKE HITOSHI

(54) MEMBER OR ELECTROCHEMICALLY CONTROLLING AQUATIC ORGANISM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To peel off aquatic organisms adherent to the water-contact surface of ships, piping, etc., electrochemically without corroding metal by using a laminate in which an adhesive layer, an insulating resin film layer, and a conductive resin layer are laminated in sequence on a metal backing as a member for controlling aquatic organisms electrochemically.

SOLUTION: A metallic material such as iron and its alloy is used as the metal backing 1 of a member for controlling aquatic organisms electrochemically, and an insulating resin film layer 3 is laminated on the backing 1 through an adhesive layer 2. A pressure sensitive adhesive etc., are used preferably when an insulating resin film is laminated on the inner surface of piping. A film of a material which has a good electric insulation property and is resistant to swelling and deterioration in water etc., can be used as the film layer 3, and a conductive resin layer 4 made from a binder resin and conductive fine particles is laminated on the film layer 3. Positive potential is applied to the resin layer 4 in water to attract aquatic organisms to the surface of the layer 4 to sterilize them electrochemically.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-128337

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 2 F 1/46

C 0 2 F 1/46

Z

F 1 6 L 58/02

F 1 6 L 58/02

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-337752

(22) 出願日 平成8年(1996)10月31日

(71) 出願人 000005511

べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72) 発明者 中山 鶴雄

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(72) 発明者 小澤 欣一

埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(72) 発明者 和氣 仁志

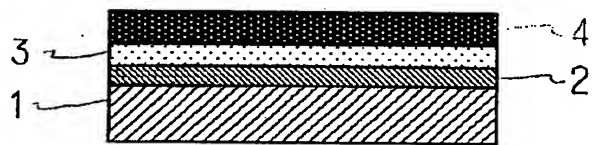
埼玉県草加市吉町4-1-8 べんてる株式会社草加工場内

(54) 【発明の名称】 電気化学的水生生物制御用部材

(57) 【要約】

【課題】 電位を印加しても金属基材の腐食が発生せず、さらに、経時的にも安定である電気化学的水生生物制御用部材を提供すること。

【解決手段】 金属基材上に接着層を介して絶縁性樹脂フィルムを積層し、該絶縁性樹脂フィルム上に導電性樹脂層を形成してなる電気化学的水生生物制御用部材。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材上に接着層及び絶縁性樹脂フィルム層、導電性樹脂層を順次配置した積層体よりなる電気化学的水生生物制御用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、船舶や配管などの接水面に付着した水生生物を電気化学的に制御するための部材に関する。

【0002】

【従来の技術】海水や淡水中には多くの水生生物が存在し、病原性を示したり、水中構造物表面に付着し、様々な問題を引き起こしている。例えば、船舶では水生生物が付着すると推進抵抗の増大、火力発電所で用いられている冷却用配管では熱交換効率の低下や冷却用配管内面に付着して増殖した大型生物が脱離して冷却管の閉塞を招く。さらに、食品加工や化粧品製造では多量の水が用いられており、これらの水は配水管を通して供給されているが、配水管内面に微生物が付着して増殖すると製品へ微生物が混入し、製品の品質に重大な欠陥をもたらす。

【0003】一般に水中構造物表面に水生生物が付着する機構は次の通りである。まず付着性のグラム陰性菌が表面に吸着して脂質に由来するスライム状物質を多量に分泌する。さらに、このスライム層に微生物が集まって増殖し、微生物皮膜を形成する。この微生物層上に大型の水性生物である藻類、貝類、フジツボ等の大型の水生生物が付着し、付着した大型の水生生物が繁殖し成長し、最終的に水中構造物表面を覆い尽くすことになる。

【0004】こうした水中構造物表面に付着した水生生物の防汚手段は海水中に次亜塩素酸塩などの殺菌性を有する物質を添加し水性生物を殺菌させる方法や、有機錫系化合物を含有した塗料で船舶や漁網に塗膜を形成し、有機錫系化合物を溶出させることにより防汚する方法が一般に行われていた。しかし、次亜塩素酸塩の殺菌性を有する物質を添加や有機錫系化合物を使用すると海水中の有機物等と反応し、トリハロメタン等の有害物質の発生や有機錫化合物の溶出などによる海洋の汚染や有用な海洋生物への影響が懸念される。さらに、多量の水を用いる食品加工や化粧品製造では、水供給用の配水管内面を熱水や高アルカリ水溶液で洗浄することを頻繁に行う必要があり、洗浄に多くの時間が費やされ、製品の生産性の低下やコストアップとなることから、新たな水生生物の殺菌法が望まれている。

【0005】最近、塩素などの有害物質を発生させないで電気化学的に船舶や漁網などに付着する水性生物を制御する方法が提案されている。この電気化学的制御方法では、微生物の直接反応が確認されている所定電位以上の電位を微生物に印加すると、微生物内部の酸化還元物質の一つである捕酵素Aが不可逆的に酸化され、微生物

の呼吸活性及び微生物膜の透過障壁の低下を誘発し、微生物を死滅させることが可能であることが示されている（特公平6-91821号公報）。すなわち、グラム陰性菌の付着を電気化学的に制御することにより大型の水生生物の付着を防止した方法である。また、導電性を有する被防汚面に $+0 \sim +1.5 \text{ V vs. SCE}$ の正電位を印加し付着する微生物を殺菌する行程と $-0 \sim -0.4 \text{ V vs. SCE}$ の負電位を印加し水生生物を脱離する工程からなる防汚方法も報告されている（特開平4-341392号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この方法は、海水や水の分解が起こらないことから海洋や水の汚染が無く、更に、海洋生物の生態系への影響も無いことから、優れた防汚方法と考えられる。しかしながら、船舶や配管は主に鉄鋼やステンレス等の金属材料からなっており、これらの金属材料に海水中や水中で電位を印加すると、電気化学的に金属が溶出したり、或いは孔蝕が発生する等の問題があった。この問題に対しては、既に金属材料と導電性塗膜層との間に、絶縁塗膜層を形成させることが提案されている（特願昭63-84042号公報）。しかしながら、絶縁塗膜層は、溶剤を含む塗料で形成させるためにピンホールが発生し易い。また、塗料に用いられる樹脂としては熱可塑性樹脂よりも反応硬化型樹脂が耐水性が優れているものの、低分子のモノマーを架橋剤や触媒を用い、加熱などにより反応硬化させることから、硬化した塗膜は3次元構造となり、水分が透過し易い。さらに、硬化条件により塗膜の耐水性も大きく変動し易い等の問題がある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明はこれらの問題に鑑みなされたものであって、電気化学的に水生生物を制御するための好適な金属からなる部材を提供することを目的とするものであって、金属基材上に接着層及び絶縁性樹脂フィルム層、導電性樹脂層を順次配置した積層体よりなる電気化学的水生生物制御用部材を要旨とするものである。

【0008】以下、本発明について詳述する。図1は本発明で得られた電気化学的水生生物制御用部材の断面の模式図を示す。図中1は金属基材であり、2は接着層、3は絶縁性樹脂フィルム層、4は導電性樹脂層である。金属基材1は、鉄およびその合金、アルミニウムおよびその合金、銅およびその合金、チタンおよびその合金、その他ステンレス等の金属材料よりなり、金属であれば特に限定されない。これらの金属材料上には、金属基材1と接着層2との間の密着性を高めるために、リン酸皮膜やクロメート皮膜などの化学的な複合酸化皮膜やアルマイト等の陽極酸化による酸化皮膜、或いは、黒クロムめっき皮膜などのめっき皮膜が形成されてあればさらに好ましい。

【0009】これらの金属基材1上には絶縁性樹脂フィルム層3が接着層2を介して積層されている。この接着層2に用いられる接着剤は、金属材料と絶縁性樹脂フィルムの材質により適宜選択すれば良く、特に限定されるものではないが、配管内面に絶縁性樹脂フィルムを積層させる場合では、作業性を重視すると、感圧型接着剤やホットメルト型接着剤が好ましい。また、船体などの比較的平面で大面積の場合では、ゴム系接着剤やエポキシ系接着剤、又は感圧型接着剤やホットメルト型接着剤を用いれば良い。また、金属基材1上に複合酸化皮膜や酸化皮膜が形成されている場合では、接着剤はむしろ、絶縁性樹脂フィルムの材料に合った物を用いればさらに良い。これらの接着層2は予め絶縁性樹脂フィルム上に形成されてあっても、金属基材1上に形成されてあっても良い。なお、金属基材1上に接着層2を形成する場合、その形成方法は、ロールコーター、スプレー法、刷毛による塗布法などを採用することができ、特に限定されない。

【0010】さらに、接着層2上に積層される絶縁性樹脂フィルム3層は、電気的な絶縁性が高く、さらに、海水や水中で膨潤や劣化が少ない材料からなるフィルムであれば良く、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、テフタレート樹脂、ナイロン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが用いられる。これらの樹脂フィルム表面は、樹脂フィルムの材質にもよるが、接着層2や導電性樹脂層4との接着性を高めるために、プラズマ処理やコロナ放電処理、或いはクロム酸によるエッチング処理などにより親水化処理が施されてあればさらに良い。また、樹脂フィルムの厚さは特に限定はしないが、好ましくは10 μ m \sim 200 μ mの厚さであれば良い。

【0011】さらに、導電性樹脂層4について説明する。導電性樹脂層4はバインダー樹脂と導電性微粒子とからなり、特に導電性微粒子は、化学的および電気化学的に溶出または変質しない材料であれば良く、例えば、カーボンブラック、グラファイト、酸化錫、酸化インジウム等の酸化物、窒化チタン、窒化クロム、窒化ジルコニウム、窒化タンタル等の窒化物、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化タンタル等の炭化物、ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化タンタル等のホウ化物等が好ましい。これらの導電性微粒子の形状は無定型、鱗片状、球状、繊維状であれば良く、単体または複数を混合して用いても良い。また、粒子径は0.001 μ mから100 μ m程度であれば良い。また、バインダー樹脂への充填量は、得られた導電性樹脂層の比抵抗値が1 Ω -cm以下になる様にすれば良い。

【0012】次にバインダー樹脂について詳述する。バインダー樹脂としては、常温で乾燥もしくは反応硬化するもの、加熱して硬化するものであって、有機溶剤型、

水溶性型、エマルジョン型などが用いられ、具体的にはニトロセルロース、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、メラミンアルキッド樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、熱硬化型アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、水溶性合成ラテックスとしてポリ酢酸ビニル樹脂、酢ビ-アクリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、合成ゴムラテックス等が用いられ、目的に応じて選択すれば良い。絶縁樹脂フィルム3上への導電性樹脂層4の形成方法は、スプレー法、ロールコーター法、静電塗装法、刷毛塗り法などにより形成される。

【0013】次に水生生物の電気化学的制御における電位印加条件について説明する。水生生物を含む水中において導電性樹脂層4に正電位を印加すると、水中の水生生物を導電性樹脂層4表面に吸着させることができる。さらに、導電性樹脂層4に印加されている正電位には、該導電性樹脂層4表面に吸着して接触した水生生物を電気化学的に殺菌する作用がある。すなわち、水生生物は、正電位によって導電性樹脂層4表面に吸着させられ、表面上で殺菌される。印加する正電位は+0 \sim 1.5V vs. SCE、好ましくは+0.5 \sim +1.5V vs. SCEであり、印加電位が0V vs. SCE以下では水生生物を導電性樹脂層4に吸着させて殺菌することができない。さらに+1.5V vs. SCEを越えた電位を長時間印加すると、水や溶解している塩が電気分解して有害物質が発生したり、導電性樹脂層4の劣化が起こるので好ましくない。導電性樹脂層4に正電位を印加する時間は水中に存在する水生生物の種類や濃度、または水の流速や温度によっても異なるが、5分から6時間程度が好ましく、印加時間が6時間よりも長いと、本部材上で殺菌された水生生物の上に他の水生生物が吸着してしまい、後から吸着した水生生物は導電性樹脂層4と直接接しているないので、正電位による電気化学的殺菌作用を受けない。

【0014】電気化学的殺菌が起きる正電位を一定の時間印加した後、水性生物の細胞壁を破損させるために、印加した電位よりも高い電位を印加しても良い。印加する電位は+1.5 \sim +2V vs. SCEが好ましいが、+2V vs. SCE以上の電位を印加すると印加時間に関係なく水や溶解している塩が電気分解して有害なガスの気泡が発生するので好ましくない。印加する時間は印加電位によっても異なるが、水や溶解している塩が電気分解して有害なガスの気泡が認められない短時間印加すればよく、具体的には1/1000秒 \sim 60秒であればよく、印加時間が短いため、水や溶解している塩が電気分解して有害ガスが発生してもその量は極めて少ないため、環境への影響は問題とされない。また+0 \sim +1.5V vs. SCEの電位を印加後+1.5 \sim +2

Vvs. SCEの電位を短時間印加する周期は、5分～6時間であればよい。

【0015】さらに、前述した水生生物の制御方法に基づいた水生生物の付着防止方法について説明する。水生生物の制御方法では、水生生物の制御がそれらが存在する環境に大きく左右される。即ち、流速が早い環境下では、殺菌された水生生物は導電性樹脂層4表面から流速による抵抗で容易に脱離され、スライム層の形成が阻止されるが、海水や淡水が淀んだ環境下では流速による抵抗がないため、導電性樹脂層4に吸着している殺菌された水生生物の脱離が起こらない。そこで導電性樹脂層4に負の電位を印加することで、導電性樹脂層4表面に吸着している殺菌された水生生物を強制的に脱離させる方法を採用することが好ましい。この原理は、水生生物が負の電位を有していることに着目した方法であり、正電位印加による水生生物の導電性樹脂層4へ吸着して殺菌する工程と、本部材表面に負電位を印加して前記導電性樹脂層4に吸着している殺菌された水生生物を脱離する工程とを周期的に行うことにより各種環境下でもスライム層の形成を阻止せんとした方法である。正電位は前に示した印加条件でよく、導電性樹脂層4に+0～+1.5Vvs. SCEの正電位を印加する時間は水中に存在する水生生物の種類や濃度、または流速や温度によっても異なるが、5分から6時間程度が好ましく、印加時間が6時間よりも長いと、本部材上で殺菌された水生生物の上に他の水生生物が吸着してしまい、後から吸着した水生生物は導電性樹脂層4と直接接触していないので、正電位による電気化学的殺菌作用を受けない。

【0016】続いて、導電性樹脂層4に負電位を印加すると、導電性樹脂層4表面に吸着していた水生生物を脱離させることができる。印加電位は-0～-1.5Vvs. SCE、好ましくは-0.1～-1.0Vvs. SCEである。印加電位が-0Vvs. SCE以上では、水生生物を本部材表面から脱離させることができず、-1.0Vvs. SCEより低いとpHが上昇するので好ましくない。また負電位を印加する時間は導電性樹脂層4表面に吸着している水生生物の種類や量によっても異なるが、30秒～60分、好ましくは1分～30分間行がよい。30秒よりも短いと殺菌された水生生物の脱離が十分でなく、次に正電位を印加すると殺菌された水生生物の上に他の水生生物が付着してしまう。また、60分よりも長いと、被処理液体の効果的な殺菌を行うことができない。

【0017】本発明に係る電気化学的水生生物制御用部材を使用する場合、金属基材1上に絶縁性樹脂フィルム層3を介して形成された導電性樹脂層4を作用極とし、その導電性樹脂層4作用極に対して適切な対極、参照極およびポテンシオスタットと関数発生器を用いて導電性樹脂層4に印加する電位を制御することが必要である。使用することのできる対極、参照極およびポテンシオ

スタットとしては、導電性樹脂層4に、予め定められた電位を調整及びタイミング手段を付加したものであれば特に制限されない。

【0018】本発明に係る電気化学的水生生物制御用部材は、船舶や船舶用の冷却取水管、港湾設備、発電所などの取水管や冷却管、食品加工や化粧品、医薬品製造での水を供給するための配水管などに用いられる。

【0019】

【作用】本発明は電機化学的な水生生物の制御のための金属からなる部材において、金属基材上に接着剤を介して絶縁性樹脂フィルム層が積層され、該絶縁性樹脂フィルム上に導電性樹脂層が形成されていることから、電位を導電性樹脂層に印加しても金属基材と導電性樹脂層との間が絶縁性の高い樹脂フィルムで絶縁されており、さらに、絶縁性樹脂フィルムは海水や水中で劣化し難く安定であることから、金属の電機化学的な溶出や孔蝕の発生が長期的に阻止できるものである。

【0020】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。以下の実施例は図2に示した装置を用いた。試験槽5には金属基材1上に導電性樹脂層4が形成された電気化学的水生生物制御用部材6が配置されており、導電性樹脂層4である作用極はポテンシオスタット7と連結している。ポテンシオスタット7は試験槽5に配置された参照極8および対極9と各々連結している。また、ポテンシオスタット7は関数発生器10と連結している。試験槽5には500mlの滅菌海水が入っており、また、底部には攪拌装置11および攪拌棒12が配置されている。参照極8には飽和甘コウ電極(SCE)を、対極9には白金板を用いた。

【0021】〈電気化学的水生生物制御用部材の調製〉
実施例1

ステンレス板(30×50×1mm)の表面にポリエステル系接着剤(東亜合成化学工業(株)製、PES360SK)にイソシアネート系硬化剤(日本ポリウレタン(株)製コロネートL)を5重量%添加し、スプレー法にて塗布した後、100℃、5分乾燥して接着層を形成した。次に、絶縁性樹脂フィルムとして50μmの厚さのポリエステル樹脂フィルム(リンテック(株)製)を加熱圧着により積層した。次いで、次に示す組成の導電性組成物をスプレー法で被覆し、130℃、60分乾燥することで、導電性樹脂層を形成した。導電性組成物はバインダー樹脂としてフッ素系樹脂(旭ガラス(株)製)を用い、フッ素系樹脂の樹脂固形分に対して1μmのグラファイト(日本黒鉛(株)製)に0.03μmのカーボンブラック(三菱化成(株)製#3950)を30%混合しものを60重量%充填しボールミルで分散して作成した。尚、得られた導電性組成物にはスプレー法で塗布する前に専用硬化剤を5重量%添加した。

【0022】実施例2

実施例1で用いたステンレス板をアルミニウム板に変えた以外は実施例1と同様の条件で接着層、樹脂フィルム層および導電性樹脂層を形成した。尚、アルミニウムの表面には、15重量%の硫酸水溶液中で電流密度、1.5 A/dm²、30分陽極酸化することで多孔質の酸化皮膜を11 μm形成した。

【0023】実施例3

純鉄板(30×50×1mm)にワット浴にてニッケルめっき皮膜を形成した後、黒クロムめっき皮膜(日本M & T社製)を形成した。次にウレタン系接着剤(東亜合成化学(株)製PU8100)に専用硬化剤(東亜合成化学(株)製PU171)を3重量%添加した後、スプレー法にて黒クロムめっき皮膜が形成された純鉄板上に塗布し、100℃10分乾燥することで接着層を形成した。次に、絶縁性樹脂フィルムとして50 μmのポリエチレン樹脂フィルム(リンテック(株)製)を加熱圧着により積層した。尚、ポリエチレン樹脂フィルムは予め、コロナ放電処理により親水化処理を行った。その後、次に示した導電性組成物をスプレー法でポリエチレン樹脂フィルム上に塗布した後、130℃、60分乾燥することで導電性樹脂層を形成した。導電性組成物は、バインダー樹脂としてウレタン系樹脂(関西ペイント(株)製)を用い、ウレタン系樹脂の樹脂固形分に対して10 μmのグラファイト(日本黒鉛(株)製)に0.03 μmのカーボンブラック(三菱化学(株)製、ケッチェンブラックEC-600JD)を30%混合したものを50重量%充填しボールミルで分散して作成した。尚、得られた導電性組成物にはスプレー法で塗布する前

に専用硬化剤を10重量%添加した。

【0024】比較例1

実施例1で用いたステンレス板に実施例1で用いた導電性組成物を直接塗布した後、130℃、60分乾燥することで導電性樹脂層をステンレス板上に形成した。

【0025】比較例2

実施例1で用いたステンレス板上に、エポキシ系樹脂塗料(大橋化学工業(株)製、ファスタイト)をスプレー法で塗布した後、160℃、20分乾燥した。塗膜厚さは50 μmであった。次に、実施例1で用いた導電性組成物を実施例1と同様の条件で塗布して乾燥し、導電性樹脂層を形成した。

【0026】〈電位印加による耐久性試験〉図2に示した装置に実施例1～3および比較例1～2で得られた電極を作用極側に接続し、滅菌海水中に浸漬した。尚、電極の裏面(金属が露出した面)には試験前にシリコン樹脂(コニシ(株)製、バスボンド)を被覆してマスキングした。電位は次に示す条件で印加した。1) 1.2 V vs. SCEの定電位を印加、2) 1.2 V vs. SCE 30分/1.8 V vs. SCE 1分/0.6 V vs. SCE 10分を交互に連続して印加、の2種類である。尚、試験は30日間連続して行った。評価は試験終了後、金属基材と導電性樹脂層との間の抵抗値をテスターにて測定して行った。結果を表1に示した。

【0027】

【表1】

試験サンプル	電位印加条件	抵抗値 (Ω)	外 観
実施例 1	1	無限大	変化なし
	2	無限大	変化なし
実施例 2	1	無限大	変化なし
	2	無限大	変化なし
実施例 3	1	無限大	変化なし
	2	無限大	変化なし
比較例 1	1	6.0	全面にピンホール状の赤錆と導電性樹脂層の剥離が発生
	2	9.6	全面にピンホール状の赤錆と導電性樹脂層の剥離が発生
比較例 2	1	28.3	ピンホール状に赤錆発生
	2	38.4	ピンホール状に赤錆発生

【0028】

【発明の効果】本発明は実施例の結果が示している様に、電位を印加しても金属の腐食が発生せず、さらに、金属と導電性樹脂層との間の抵抗値は無限大であることから、経時的にも安定であり、電気化学的水生生物制御

用部材、例えば、船舶、湾岸設備、配水管、冷却管等、様々な分野に応用できる有用なものである。

*【図1】本発明に係る電気化学的水生生物制御用部材の断面模式図

【図2】電圧印加による耐久試験装置の模式図

【符号の説明】

- 1 金属基材
2 接着層
3 絶縁性樹脂フィルム層
4 導電性樹脂層

【図1】



【図2】

